

**Секция 5. Химическая технология редких элементов**

3. Na Ègele A., Gibson K., Glaser J., Meyer H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1999.– Vol.625.– С.1940–1943.
4. Zhang Z., Lu X., Yang S., Pan F. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012.– Vol.51.– 9713–9718.
5. Перепрутов А.А., Ксандров Н.В., Гагарина Т.Б., Чубенко М.Н., Ким П.П. // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева*, 1999.– №2.– С.228–236.

## ФТОРОАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО БЕРИЛЛИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

М.С. Лесникова, И.В. Петлин

Научный руководитель – к.т.н., ассистент И.В. Петлин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ritalesni@mail.ru*

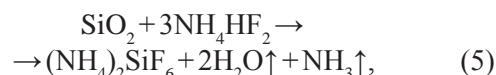
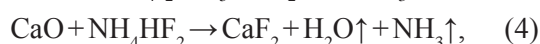
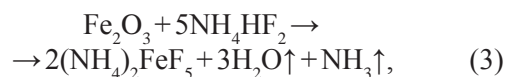
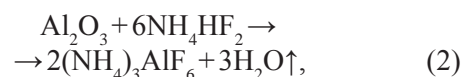
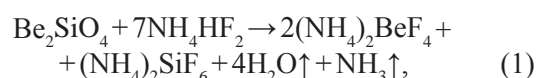
Основными природными бериллийсодержащими минералами являются берилл (и его разновидности – изумруд, аквамарин, гелиодор и т.д.) ( $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_6$ ), фенакит ( $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ ), берtrandит  $\text{Be}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$  и гельвин  $(\text{Mn, Fe, Zn})_4[\text{BeSiO}_4]_3\text{S}$  [1].

На территории Российской Федерации расположено уникальное Ермаковское месторождение, отличающееся высоким содержанием бериллия (более 1%) и большим количеством бериллиевых минералов. Это единственное в России месторождение бериллия, пригодное для рентабельного освоения, характеризующееся благоприятными горнотехническими, гидрогеологическими условиями, легкостью обогащения руд и переработки концентратов, а также нахождением месторождения в легкодоступном Кижингинском районе Республики Бурятия [2].

Предложен фтораммонийный способ переработки флюорит-фенакит-берtrandитовых руд Ермаковского месторождения с помощью гидрофторида аммония. Фенакит-берtrandитовый концентрат, содержащий до 4 % мас. бериллия получают методами флотационного обогащения. Основа руды – флюорит, не реагирует с гидрофторидом аммония, поэтому отпадает необходимость в идеальном флотационном разделении фенакит-берtrandитового и флюоритового концентратов. После реагирования фтораммонийные соединения бериллия переходят в раствор при водном выщелачивании, а флюорит остаётся в осадке. Основными стадиями технологии переработки бериллийсодержащего сырья по фтораммонийной схеме являются:

1. Сплавление концентрата с гидрофторидом аммония ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ). Взаимодействие основных компонентов концентрата с гидрофторидом аммония протекает по следующим уравнениям

реакций [3]:



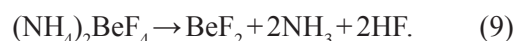
2. Водное выщелачивание спека. При обработке фторированного продукта водой, в раствор переходят соединения бериллия, кремния, железа, частично алюминия, в твердой фазе остаются фториды кальция и алюминия.

3. Осадительная очистка раствора тетрафторобериллата аммония от примесей. Бериллий остается в растворе в виде  $\text{BeF}_4^{2-}$  – иона, а примеси (основной примесью является кремний) выпадают в осадок в результате гидролиза по следующим реакциям:



4. Упарка раствора для получения кристаллического  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ .

5. Термическое разложение тетрафторобериллата аммония до фторида бериллия ( $\text{BeF}_2$ ) по следующему уравнению реакции:



6. Магнийтермическое восстановление

фторида бериллия до металлического бериллия по уравнению реакции:



Предлагаемая фтораммонийная технология имеет множество преимуществ по сравнению с

традиционной сернокислотной схемой: отпадает необходимость в закупке дорогостоящей серной кислоты, уменьшается объем водооборота, существенно сокращается количество стадий технологического передела.

### Список литературы

1. Дарвин Дж., Баддери Дж. Бериллий / Пер. с англ. – Москва: ИЛ, 1962. – 237 с.
2. Бериллий // Химическая энциклопедия: в 5 т / Кнунянц И.Л. (гл. ред.). – М.: Советская энциклопедия, 1988. – Т.1: Абл–Дар. – С.280. – 623 с.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И. Фторирование бериллиевых концентратов фторидами аммония // Журнал прикладной химии, 2008. – Т.81. – №2. – С.190–194.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРИДА АММОНИЯ С ГИДРОКСИДАМИ РЗЭ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ

С.В. Литовкин, Н.А. Журавлев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sergeylab@tpu.ru

В литературе имеется большое количество публикаций по использованию хлорида аммония ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) в качестве хлорирующего агента в различных отраслях промышленности. В технологии получения кремния высокой чистоты, производства магния и д.р. При нормальных условиях хлорид аммония является не токсичным и безопасным соединением, которое содержит хлорид-ион и аммиак. Уникальные свойства этого соединения заключаются в низкой температуре разложения ( $338^\circ\text{C}$ ) и возможности использовать его как в твердом состоянии, так и в качестве растворов [1–5].

Имеются сведения о использовании  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в качестве хлорирующего агента для оксида лантана. Приводятся данные термогравиметрического анализа, которые показывают, что реакция протекает в интервале от  $230$  до  $260^\circ\text{C}$  [1].

В литературных источниках отсутствует информация о реакции взаимодействия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с гидроксидами РЗЭ. Исследование взаимодействия  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с гидроксидами РЗЭ цериевой группы является целью данной работы.

Контроль за прохождением реакции между компонентами осуществляли методами дифференциального термического, рентгенофазового и химического анализов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) осуществляли на анализаторе SDT Q600 в диапазоне температур от  $20$  до  $300^\circ\text{C}$  в воздуш-

ной атмосфере. Скорость нагревания составляла  $10$  град/мин.

Рентгенофазовый анализ исходных смесей и твердых остатков, полученных после нагревания проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 DISCOVER ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ).

Содержание РЗЭ определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой iCAP 6300. Содержание ионов аммония устанавливали фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера.

Как показали данные исследований ДТА, на термограммах нагревания смеси  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  в ряду La-Sm вне зависимости от соотношения компонентов наряду с обратимым эффектом полиморфного превращения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , максимум которого приходится на  $183$ – $185^\circ\text{C}$ . Наблюдается необратимый эндоэффект, максимум которого лежит в интервале  $220$ – $240^\circ\text{C}$  для различных лантанидов. Максимальной величиной этот эндоэффект характеризуется для образцов с мольным соотношением  $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$ .

Непосредственно после эффекта с максимумом при  $220$ – $240^\circ\text{C}$  следует еще один эндоэффект с максимумом при  $280$ – $300^\circ\text{C}$ , относящийся к удалению  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

При исследовании образцов, подвергнутых ДТА и содержащих  $\text{NH}_4\text{Cl}$  больше мольного соотношения  $\text{NH}_4 : \text{Ln} = 5 : 1$  наряду с хлоридами